

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-114803

(P2001-114803A)

(43)公開日 平成13年4月24日 (2001.4.24)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 08 B 37/00

識別記号

F I

テマコト<sup>\*</sup>(参考)

C 08 B 37/00

4 C 09 0

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平11-295351

(22)出願日 平成11年10月18日 (1999.10.18)

(71)出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72)発明者 川中 聰

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72)発明者 内藤 宜博

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

Fターム(参考) 4C090 AA03 AA07 BA61 BB65 BB92

BD01 BD41 CA06 CA19 CA24

CA35 CA47 DA01 DA05 DA21

DA22

(54)【発明の名称】 吸水剤及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 生分解性を有し、優れた吸水能を有する吸水剤及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 カルボキシメチルヒドロキシプロピルガラクトマンナンがチタンにより架橋された架橋体からなることを特徴とする吸水剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】カルボキシメチルヒドロキシプロピルガラクトマンナンがチタンにより架橋された架橋体からなることを特徴とする吸水剤。

【請求項2】脱イオン水の吸水能が自重の150倍以上である請求項1記載の吸水剤。

【請求項3】カルボキシメチルヒドロキシプロピルガラクトマンナンを水に溶解し、膨潤させた後、チタンを添加してカルボキシメチルヒドロキシプロピルガラクトマンナンを架橋させ、得られた架橋体を乾燥させて請求項1又は請求項2記載の吸水剤を得ることを特徴とする吸水剤の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、生分解性と優れた吸水性を有し、廃棄時には容易に分解しやすい吸水剤及びそれらの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】【吸水性樹脂の技術的背景】吸水性樹脂は、自重の数十倍から数千倍の水を吸収できる樹脂であり、生理用品、紙おむつ、母乳パット、使い捨て雑巾等の衛生用品、創傷保護用ドレッシング材、医療用アンダーパット、パップ剤等の医療用品、ペット用シート、携帯用トイレ、ゲル芳香剤、ゲル消臭剤、吸汗性繊維、使い捨てカイロ等の生活用品、シャンプー、セット用ジェル剤、保湿剤等のトイレタリー用品、農・園芸用の保水材、切り花の延命剤、フローラルフォーム（切り花の固定化材）、育苗用苗床、水耕栽培、植生シート、種子テープ、流体播種、結露防止用農業用シート等の農・園芸用品、食品用トレー用鮮度保持材、ドリップ吸収性シート等の食品包装材、保冷材、生鮮野菜運搬用吸水性シート等の運搬用資材、結露防止用建築材料、土木・建築用のシーリング材、シールド工法の逸泥防止剤、コンクリート混和剤、ガスケット・パッキング等の土木建築資材、光ファイバー等の電子機器のシール材、通信ケーブル用止水材、インクジェット用記録紙等の電気機器関連資材、汚泥の凝固剤、ガソリン、油類の脱水、水分除去剤等の水処理剤、捺染用のり、水膨潤性玩具、人工雪等の幅広い分野に使用されている。また、その薬品徐放性を利用して、徐放性肥料、徐放性農薬、徐放性薬剤等の用途にも期待されている。さらにその親水性を利用して湿度調整材、電荷保持性を利用して帯電防止剤等への使用も期待される。

【0003】【吸水性樹脂に関する先行技術】このような用途に使用されている吸水性樹脂としては、例えば、架橋ポリアクリル酸部分中和物（特開昭55-84304号、米国特許4625001号）、澱粉-アクリロニトリル共重合体の部分加水分解物（特開昭46-43995号）、澱粉-アクリル酸グラフト共重合体（特開昭51-125468号）、酢酸ビニル-アクリル酸エス

テル共重合体の加水分解物（特開昭52-14689号）、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸とアクリル酸の共重合架橋物（欧州特許0068189号）、カチオン性モノマーの架橋体（米国特許4906717号）、架橋イソブチレン-無水マレイン酸共重合体（米国特許4389513号）などが知られている。

【0004】ところがこれらの吸水性樹脂組成物は分解性を有しないため、使用後の廃棄が問題である。現状としては、これらの吸水性樹脂は、廃棄時には焼却処理する方法と埋め立てする方法が行われているが、焼却炉で処理する方法では、焼却時に発生する熱による炉材の損傷のほかに、地球の温暖化や酸性雨の原因となることが指摘されている。また、埋め立て処理する方法では、プラスチックは容積がかさばる、腐らないため地盤が安定しない等の問題があるうえ、埋め立てに適した場所がなくなってきたことが大きな問題となっている。

【0005】すなわち、これらの樹脂は分解性に乏しく、水中や土壤中では半永久的に存在するので、廃棄物処理における環境保全を考えると非常に重大な問題である。例えば紙おむつ、生理用品等の衛生材料に代表される使い捨て用途の樹脂の場合、それをリサイクルすれば多大な費用がかかり、焼却するにも大量であるため地球環境への負荷が大きい。また農・園芸用保水材として架橋ポリアクリル酸樹脂を使用した場合、土壤中で $\text{Ca}^{2+}$ 等の多価イオンとコンプレックスを形成し、不溶性の層を形成すると報告されている（松本ら「高分子」42巻、8月号、1993年）。しかし、このような層はそのもの自体の毒性は低いと言われているが、自然界には全くないものであり、長期に渡るそれら樹脂の土中への蓄積による生態系への影響は不明であり、十分に調べる必要があり、その使用には慎重な態度が望まれる。同様に非イオン性の樹脂の場合、コンプレックスは形成しないが、非分解性のため土壤中へ蓄積する恐れがあり、その自然界への影響は疑わしい。さらにこれらの重合系の樹脂は、人間の肌等に対して毒性の強いモノマーを使用しており、重合後の製品からこれを除去するために多くの検討がなされているが、完全に除去することは困難である。特に工業的規模での製造ではより困難となることが予想される。

【0006】【生分解性を有する吸水性樹脂の技術的背景】一方、近年、「地球にやさしい素材」として生分解性ポリマーが注目されており、これを吸水性樹脂として使用することも提案されている。このような用途に使用されている生分解性を有する吸水性樹脂としては、例えばポリエチレンオキシド架橋体（特開平6-157795号等）、ポリビニルアルコール架橋体、カルボキシメチルセルロース架橋体（米国特許4650716号）、アルギン酸架橋体、澱粉架橋体、ポリアミノ酸架橋体などが知られている。これらの中でポリエチレンオキシド

架橋体、ポリビニルアルコール架橋体は吸水量が小さく、特に生鮮食品の鮮度保持材、生理用品、紙おむつ、使い捨て雑巾、ペーパータオルなどの高い吸水能が要求される製品の素材として使用する場合、有用でない。また、これらの化合物は特殊な菌のみしか、生分解することができないので、一般的な条件では生分解性は遅かったり、もしくは全く分解しなかったりする。さらに分子量が大きくなると極端に分解性が低下する。また、カルボキシメチルセルロース架橋体、アルギン酸架橋体、デンプン架橋体等の糖類架橋体は、その分子内に強固な水素結合を多く含むために、分子間、ポリマー間の相互作用が強く、そのため分子鎖が広く開くことができず、吸水能は高くなかった。また、ガラクトマンナン誘導体をホウ素（米国特許4333461号）やジルコニウム（米国特許5532350号）などの金属イオンで架橋させた吸水剤も知られている。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のガラクトマンナン誘導体からなる吸水剤も吸水能は高くなく、多量の吸水を要求される用途には使えないという問題点を有していた。

【0008】本発明は、上記のような従来の問題点を解決し、生分解性を有し、優れた吸水能を有する吸水剤及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記した課題を解決するために鋭意研究した結果、特定のガラクトマンナン誘導体を特定の金属イオンで架橋したゲルを乾燥することにより作成された吸水剤が自重の150倍以上の脱イオン水を吸水することが可能で、吸水速度が速いことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明の第一は、カルボキシメチルヒドロキシプロビルガラクトマンナン（以下、CMHPガラクトマンナンという。）がチタンにより架橋された架橋体からなることを特徴とする吸水剤を要旨とするものであり、本発明の第二は、CMHPガラクトマンナンを水に溶解し、膨潤させた後、チタンを添加してCMHPガラクトマンナンを架橋させ、得られた架橋体を乾燥させてCMHPガラクトマンナンがチタンにより架橋された架橋体からなる吸水剤を得ることを特徴とする吸水剤の製造方法を要旨とするものである。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。先ず、本発明の第一の吸水剤について説明する。本発明の吸水剤は、CMHPガラクトマンナンがチタンにより架橋された架橋体からなるものである。CMHPガラクトマンナンは、ガラクトマンナンがカルボキシメチルヒドロキシプロビル化されたものであり、ガラクトマンナンの由来は特に限定されるものではなく、ローカスト

ビーンガム、グアガムなどが挙げられる。CMHPガラクトマンナンは、例えばローディア社製のジャガー8600、ジャガー418、ジャガー880などを用いることができる。

【0012】架橋体としては、CMHPガラクトマンナンが主成分であるが、ガラクトマンナンの他の誘導体が含まれていてもよい。そのようなものとしては、カルボキシアルキルガラクトマンナン、カルボキシアルキルヒドロキシアルキルガラクトマンナン、ヒドロキシアルキルガラクトマンナンなどが挙げられる。さらに、ガラクトマンナン以外の溶解性多糖類、たとえば、グルコマンナン、デンプン、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、キサンタンガム、アルラン、デキストラン、カードラン、カラギーナン、アラビアゴム、キトサンなどが含まれていてもよい。

【0013】本発明の吸水剤は、CMHPガラクトマンナンがチタンにより架橋されたものである。本発明の吸水剤においては、チタンによる架橋を妨げず、吸水能力の低下を招かない範囲であれば他の架橋剤、例えばカルシウム、亜鉛、ストロンチウム、マグネシウムなどの多価金属の塩や、グルタルアルデヒド、グリオキサールなどのアルデヒド化合物、エチレンジアミン、ポリアミドレジンなどのアミン化合物、2,2-ビスヒドロキシメチルブタノールトリ[3-(1-アジリジン)]プロピオン酸などのアジリジン化合物、トリレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、トルエンジイソシアナートなどのイソシアナート化合物、グリセロール、プロピレングリコール、エチレングリコールなどの多価アルコール、エピクロルヒドリン、エチレングリコールジグリシルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルなどのエポキシ化合物などが含まれていてもよい。

【0014】次に本発明の第二の吸水剤の製造方法について説明する。本発明においては、上記したCMHPガラクトマンナンを水に溶解させ、膨潤させることが必要である。CMHPガラクトマンナンを溶解する際の濃度は、溶解、膨潤が可能で架橋時にゲルが作成できる濃度であれば特に限定されるものではないが、好ましくは0.1重量%～10重量%であり、さらに好ましくは0.5重量%～5重量%である。またこの時の溶解温度としては、特に限定されるものではないが、好ましくは15℃～90℃、さらに好ましくは40～70℃である。溶解、膨潤に要する時間は、溶解性多糖類の濃度や溶解温度、攪拌条件などにより異なるので適宜設定する必要があるが、例えば1重量%の多糖類を50℃で溶解・膨潤させる場合、1時間以上が好ましい。また攪拌は通常のプロペラ付き攪拌機を用いれば良いが、その回転速度は50～1000 rpmが好ましく、さらに好ましくは200～500 rpmである。

【0015】この際、上記したようにCMHPガラクト

マンナン以外に、ガラクトマンナンの他の誘導体や溶解性多糖類を添加してもよい。さらに、ゲル架橋及び乾燥後の吸水能を低下させない範囲であれば、吸水速度の向上やゲル強度の向上のために食塩、コロイダルシリカ、ホワイトカーボン、超微粒子状シリカ、酸化チタン粉末等の無機化合物、キレート剤等の有機化合物を添加しても構わない。さらに可塑剤、酸化剤、酸化防止剤、還元剤、紫外線吸収剤、抗菌剤、殺菌剤、防カビ剤、肥料、香料、消臭剤、顔料等を混合しても構わない。また場合によっては架橋遮延剤を添加することも可能である。

【0016】ここで使用される可塑剤としては、各種の親水性化合物が使用できる。その目的は、吸水剤に柔軟性を付与することにある。そのようなものとしては、アルコール、カルボン酸、スルホン酸、グリコール類、水溶性合成ポリマー、アミノアルコール、单糖類、二糖類、三糖類、20種類の必須アミノ酸、アミノ酸及びアミノ酸誘導体、L-システィン酸等のアミノスルホン酸、核酸及びその誘導体、リン脂質、ビタミン及び補酵素類が挙げられる。これらの中で分子内に親水基を豊富に持つ化合物が均一に混合しやすいので好ましい。すなわち、ソルビトール、ペンタエリスリトール、イズロン酸、ガラクタル酸、 $\alpha$ -ガラクツロン酸、グルカル酸、 $\beta$ -グルクロン酸、グルコン酸、グルロン酸、2-デオキシグルコン酸、マンヌロン酸-6、3-ラクトン、 $\alpha$ -ガラクトサミン塩酸塩、 $\alpha$ -マンノサミン塩酸塩、ムラミン酸、アルギン酸、コンドロイチン-4-硫酸塩、コンドロイチン-6-硫酸塩、ヒアルロン酸、ベクナン酸、キトサン、キトサン- $\alpha$ ハク酸変性物、カチオン化デンプン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシセルロース、カチオン化セルロースが好ましく、ソルビトール、ペンタエリスリトール、グルコン酸、 $\alpha$ -ガラクトサミン塩酸塩、コンドロイチン-4-硫酸塩、コンドロイチン-6-硫酸塩、アルギン酸、ヒアルロン酸、キトサン、キトサン- $\alpha$ ハク酸変性物、カチオン化デンプン、カルボキシメチルセルロース、カチオン化セルロースが特に好ましい。本発明に使用される可塑剤は必要により、2種以上の他の可塑剤と混合して用いても良い。これらの可塑剤の使用量は特に限定されないが、吸水剤に対して、0.1～70重量%が好ましく、0.1～30重量%がより好ましい。

【0017】本発明においては、次に膨潤したCMHPガラクトマンナンにチタンを添加して、CMHPガラクトマンナンを架橋し架橋体とすることが必要である。添加するチタンの形態としては、塩化物、硫酸化物、炭酸化物、酢酸化物、蟻酸化物、乳酸化物、アルコキシドなどが挙げられるが、好ましくはアルコキシドである。添加するチタンの濃度としては、好ましくはチタンイオン濃度として0.01 mM～100 mMであり、さらに好ましくは0.1 mM～50 mMである。チタンを添加し、架橋体を形成させる時の温度としては、特に限定さ

れないが、反応を促進させるために5～90°Cが好ましく、30～60°Cがさらに好ましい。また、この際、上記した他の架橋剤、例えばカルシウム、亜鉛、ストロンチウム、マグネシウムなどの多価金属の塩や、グルタルアルデヒド、グリオキサールなどのアルデヒド化合物、エチレンジアミン、ポリアミドレジンなどのアミン化合物、2,2-ビスヒドロキシメチルブタノールトリ[3-(1-アジリジン)]プロピオン酸などのアジリジン化合物、トリエンジイソシアート、ヘキサメチレンジイソシアート、トルエンジイソシアートなどのイソシアート化合物、グリセロール、プロピレングリコール、エチレングリコールなどの多価アルコール、エピクロロヒドリン、エチレングリコールジグリシルエーテル、ジエチレングリコールジグリシルエーテルなどのエポキシ化合物などを添加してもよい。

【0018】本発明は、上記の工程で得られた架橋体を乾燥させることにより吸収剤を得ることができる。乾燥する方法としては、乾燥後の吸水能を低下させるような方法でなければいかなる乾燥方法でも限定されるものではないが、例えば常温乾燥、加熱乾燥や凍結乾燥、減圧乾燥、真空乾燥などの方法のほかに、ゲル中の水分を単素数1～5個の一価のアルコール類（メタノール、エタノール、イソプロパノールなど）や単素数3～6個のクトン（アセトンなど）又はこれらの混合液のような吸湿性、揮発性の無水親水性有機溶媒に置換してから乾燥する方法があるが、好ましくは30～50°Cでの加熱乾燥又は凍結乾燥である。

【0019】乾燥後の吸水剤の形状は特に限定されるものではないが、使用する目的に合わせて種々の形状とすることができる。例えば、顆粒状、シート状、粉末状、断片状、薄片状、棒状、線状などである。これらの形状は乾燥後に成形されてもよいし、乾燥時にゲルをこのような形状の成形器内に入れて乾燥してもよい。

【0020】

【実施例】以下、実施例によって本発明をより具体的に説明する。

#### 参考例1【吸水量の測定】

吸水量の測定は、ティーバッグ法にて脱イオン水を対象として行った。すなわち、250 メッシュのナイロン製ティーバッグに実施例及び比較例で得られた吸水剤0.1 gを入れ、1 Lの脱イオン水にティーバッグを3時間浸し、ティーバッグを引き上げ、10分間水切りを行った後、その重量を測定した。吸水剤の吸水量は、3時間水に浸した吸水剤が入っていないティーバッグの重量をブランクとし、吸水して膨潤した吸水剤が入ったティーバッグの重量から、膨潤前の吸水剤の重量とブランクの重量を減じた値を、膨潤前の吸水剤の重量で除した値を吸水量 (g/g樹脂) とした。

#### 【0021】参考例2【吸水速度の測定】

吸水速度の測定は、所定量の脱イオン水をゲル化させる